Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die Verteilung der Saponine und Gerbstoffe in der Pflanze

Von

Dr. Gottfried Luft

(Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Einleitung.

Gerbstoffe (1) und, wie sich neuerdings gezeigt hat, auch Saponine (2) sind im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet. Die praktische Ausnutzung beider Naturstoffe finden wir schon in ältester historischer Zeit: Gerbstoffhaltige Pflanzenteile dienten als Gerbmittel, saponinhaltige als Fischfangmittel oder als »Seife«. Während man aber schon frühzeitig mit dem Begriff der Gerbstoffmaterialien auch den einer ihrer Wirkung zugrunde liegenden Substanz verband, ja sogar darauf Reaktionen anstellte, — die Tannin-Eisenreaktion ist die älteste Reaktion, von der wir Kunde besitzen — hat man erst spät dem Prinzip der natürlichen Seifen die Aufmerksamkeit zugewendet. Die am Anfang des vorigen Jahrhunderts erst im Werden begriffene organische Chemie war anfänglich geneigt, diese Pflanzenseifen gleich den wirklichen Seifen als fettsaure Alkalien aufzufassen. Ein Jahrzehnt, nachdem Schrader aus der roten Seifenwurzel den »Seifenstoff« oder »Kratzstoff« isoliert hatte, wurde erst von Gmelin der heute gebräuchliche Ausdruck »Saponin« geprägt. Der glukosidische Charakter wurde 1854 von Overbeck festgestellt. Von botanischer wie auch von chemischer Seite erfuhr in der Folgezeit die Saponinforschung nur geringe Förderung. Erst durch Kobert, welcher 1887 die Bezeichnung Saponin zum Gruppenbegriff erweiterte, wurde hier Wandel geschaffen. Immerhin hat bis in die jüngste Zeit die reine Chemie, die noch weitaus brennendere synthetische und analytische Probleme zu lösen hatte, diese Körperklasse stiefmütterlich behandelt. So wird uns erst die Zukunft den Bau der Saponine, der derzeit erst in schattenhaften Umrissen vor uns steht, enthüllen. Zum Teil helfen uns über diesen empfindlichen Mangel an chemischer Erkenntnis die bei vielen Saponinen auffällig hervortretenden physikalischen Eigenschaften hinweg, das Schäumen wässeriger Lösungen und die Herauslösung des Hämoglobins aus den roten Blutkörperchen, die zusammen sogar diagnostische Verwertung finden. Die gewaltigen Unterschiede der Schaumkraft und der hämolytischen

© Verlag Akademie der Wissenschaften, Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wirkung bei verschiedenen Saponinen, die eben die Aufstellung einer für jedes Saponin charakteristischen Konstante, des Giftschaumquotienten, ermöglichen, beweisen, daß diese Charakteristika sicher nicht für alle, vielleicht überhaupt nur für einen Bruchteil der Saponine gelten. Da nun die rein chemischen Methoden des Saponinnachweises oft versagen oder zu Täuschungen Anlaß geben können, die in der vorliegenden Arbeit herangezogene mikrohämolytische Methode nur hämolytisch wirksame Saponine erfaßt, so folgt daraus, daß man sich bei jedwelchen verallgemeinernden Schlüssen die größte Zurückhaltung auferlegen muß. So leicht sich Begriffe wie Gerbstoff, Saponin oder Alkaloid schulmäßig definieren lassen, so schwer ist es, dieselben chemisch und besonders physiologisch zu umschreiben und die Grenzen gegen andere Naturstoffe abzustecken. Es können somit alle Angaben betreffend etwa biologische Bedeutung, Ort der Bildung, Verbreitung oder Fehlen in bestimmten Pflanzenfamilien, gemeinsames Vorkommen mit anderen Stoffen oder gegenseitiger Ausschluß bloß den Anspruch einer mehr oder minder großen Wahrscheinlichkeit erheben. Sicher ist nur, daß die biologische Bedeutung — ähnlich wie bei den Gerbstoffen (Dekker) — recht verschieden sein kann. Daß ein Digitalis- oder Strophanthussaponin mit den Caryophyllaceensaponinen biologisch nichts zu tun hat, ist ja naheliegend. Sehr bestechend ist die Annahme, daß die reichlich in den unterirdischen Organen der Caryophyllaceen gespeicherten Saponine als Reservestoffe dienen. Ein Beweis hiefür liegt aber nicht vor. Angaben über Fermente, die mit einem Saponinstoffwechsel in Beziehung stehen könnten, sind sehr dürftig. Daß die Blätter als die primäre Bildungsstätte der Saponine zu betrachten seien, ist gleichfalls nicht bewiesen. Das hohe Molekulargewicht der Saponine und die damit zusammenhängende schwere Dialysierbarkeit spricht durchaus gegen diese Hypothese. Sehr häufig sind auch gerade in den Blättern keine Saponine nachweisbar, während etwa der Stengel und insbesondere die unterirdischen Organe reichlich Saponine führen; indes ist auch der umgekehrte Fall realisiert.

Schon seit langem ist die Tatsache bekannt, daß es typische Saponinfamilien gibt, während wieder in anderen Pflanzenfamilien kaum ein saponinhaltiger Vertreter bekannt wurde. Letzteres gilt z. B. für Labiaten und Umbelliferen. Doch sind auch unter diesen durch ätherisches Öl ausgezeichneten Familien bereits saponinhaltige Arten beschrieben worden.

Wenn man schließlich auf das Nebeneinandervorkommen von verschiedenen Verbindungen achtet, so tritt sofort der fühlbare Mangel hervor, daß tatsächlich nur ganz wenige Pflanzen gründlich chemich erforscht sind. Ein hieher gehöriges Musterbeispiel, die Zuckerrübe, gibt eine Vorstellung von dem komplizierten Chemismus der Zelle und läßt uns ahnen, wie weit wir noch von der stofflichen Erkenntnis der Pflanzenwelt entfernt sind. Dabei ist wahrscheinlich die Zuckerrübe keine in ihrem Chemismus über den

Durchschnitt hinausragende Pflanze. Sie ist lediglich, wie sich Trier treffend ausdrückt, das Karnickel der Pflanzenchemie. — Es ist daher auch nicht leicht zu sagen, ob das Vorkommen irgendeines Stoffes neben Saponin als zufälliges zu betrachten oder ob ein chemisch-biologischer Zusammenhang anzunehmen ist; desgleichen der natürlich nicht unwichtige Umstand, ob der beobachtete Fall als häufig oder selten zu bezeichnen ist. So wird beispielsweise die Koinzidenz von Saponin und Blausäureglukosid sehr verschieden bewertet. Rosenthaler (3) kommt zu dem Schluß, daß zwischen dem Vorkommen von Blausäureglukosiden und Saponinen eine Regelmäßigkeit nicht besteht. Er faßt die beobachteten Koinzidenzfälle als relativ selten auf und bezeichnet es »geradezu als auffällig, daß sie nicht häufiger zusammen vorkommen«. Hingegen spricht Molisch in der im gleichen Jahre erschienenen Mikrochemie der Pflanze (4) von einer »auffallenden Koinzidenz des Vorkommens von blausäurehaltigen Glukosiden und von Saponinen bei zahlreichen Pflanzen«.

Besser steht es um die Kenntnis der Gerbstoffe. Hier sind wenigstens einige Gruppen chemisch recht gut bekannt, ja sogar der Synthese zugänglich geworden. Wenngleich es sich selbst unter diesen um keine einheitliche Körperklasse handelt und wir speziell vom botanisch-biologischen Gesichtspunkte den Begriff Gerbstoff weiter fassen müssen, so ist derselbe doch nicht mehr so willkürlich, als es früher den Anschein hatte. Ganz analog wie bei den Eiweißstoffen sind zwecks biologischer Betrachtung auch die niederen Bausteine oder Spaltungsprodukte, die oft die eigentlichen Gerbstoffe begleiten, hinzuzurechnen. Bestimmte Pflanzenfamilien, wie die Solanaceen, bilden überhaupt nur »niedere Gerbstoffe« (Phenolglukoside). Hieher gehören viele »eisengrünende Gerbstoffe«; sie sind in Pflanzenschnitten schwer lokalisierbar, da die mit $FeCl_3$ entstehende Fällung sich rasch im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Bei der Wurzel von *Succisa pratensis*, die einen derartigen, von den älteren Autoren als »Grünsäure« bezeichneten Gerbstoff enthält, ist immerhin mit $K_2Cr_2O_7$ eine haltbare Fixierung zu erzielen. Auch der Fall, daß neben niederen Gerbstoffen auch komplizierte, hochmolekulare Gerbstoffe gebildet werden, ist häufig verwirklicht. Als Beispiele seien die Ericaceen, ferner *Hamamelis* genannt.

Daß bei dem chemisch so verschiedenartigen Charakter der Gerbstoffe die biologische Bedeutung ebenso variabel ist, liegt auf der Hand. Die Exkrettheorie dürfte wohl für die hochmolekularen Gerbstoffe der Katechinreihe sowie für die Rote Recht behalten. Hingegen können etwa Gallustannine durch die Tätigkeit auf- und abbauender Fermente sehr wohl wieder in den Stoffwechsel einbezogen werden.

Als Ort der Entstehung der Gerbstoffbausteine ist hauptsächlich das Blatt zu betrachten. Erst an ihrem Bestimmungsort vollzieht sich der Aufbau zum eigentlichen Gerbstoff. Doch kann

© Verlag Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bereits im Blatt Gerbstoff abgelagert werden. Die Lokalisation der Gerbstoffe ist überaus mannigfach. Häufig werden sie in peripheren oder sonst aus dem Stoffwechsel ausgeschalteten Gewebsteilen gespeichert, was eben zu der in ihrer Verallgemeinerung sicher unrichtigen Ansicht geführt hat, die Gerbstoffe ausschließlich als wertlose Ausscheidungsstoffe aufzufassen.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, scheinen die Gerbstoffe, was Häufigkeit des Vorkommens betrifft, förmlich an erster Stelle unter den Pflanzenstoffen zu stehen. Tatsächlich sind es auch nur wenige Pflanzenfamilien, bei denen bisher kein »Gerbstoff« konstatiert werden konnte. Man darf aber nicht vergessen, daß es sich hier um chemisch, teilweise sogar um biologisch leicht nachweisbare Stoffe handelt. Jedenfalls gibt es für die Pflanze noch manche ebenso wichtige Stoffe, die bloß weniger hervorstechende Reaktionen zeigen.

Welche von den neben Gerbstoffen vorkommenden Stoffen als damit in chemisch-biologischem Zusammenhang stehend anzusehen sind, ist bei der Verschiedenartigkeit dieser Körperklasse noch recht unsicher. So wechselten denn auch die Ansichten über die Beziehung der Gerbstoffe zum Anthozyan. Heute verdichten sich aber die Beweise, die tatsächlich einen Zusammenhang wahrscheinlich machen. Gerbstoffe von Depsidcharakter dürften bei der Verholzung eine Rolle spielen (Grafe).

Die folgenden Zeilen sollen nunmehr den Nachweis von Gerbstoff und Saponin auf mikrochemischem und biologischem Wege behandeln, die Grenzen der Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden dartun, sowie einige charakteristische Koinzidenzfälle herausgreifen.

Allgemeiner Teil.

Gerbstoffnachweis (chemisch).

Mittel zum mikrochemischen Nachweis der Gerbstoffe besitzen wir genügend. Neben der klassischen Reaktion der Eisensalze haben sich hier besonders Strychnin-NaCl-Lösung, Vanillin-HCl, Na_2WO_4-Natriumazetat und $K_2Cr_2O_7$ bewährt. Von allgemeinster Anwendbarkeit, insbesondere makroskopisch als orientierende Probe ist die Eisenchloridreaktion. Der am besten alkoholische Pflanzenauszug liefert mit sehr verdünntem $FeCl_3$ oder Eisenalaun versetzt, blaue, grüne, bisweilen mehr rötliche oder braune Färbungen. Mikrochemisch, sofern es auf die Feststellung der Lokalisation ankommt, sind die Eisensalze nicht immer verwendbar, da sich, wie bereits erwähnt, viele eisengrünende Gerbstoffe darin lösen; auch die dafür vorgeschlagene Tinctura Ferri acetici leistet kaum bessere Dienste. Recht empfindlich ist die Probe mit Strychnin-NaCl-Lösung (5). Bei negativem Befund auf Grund dieser Reaktion

ist jedoch zu beachten, daß, sofern es sich um ältere Drogen oder Herbarpflanzen handelt, infolge Adsorptionserscheinungen eine Verzögerung des Reaktionseintrittes stattfinden kann. Auch andere künstliche und natürliche Alkaloide wie Antipyrin, Coffein haben Anwendung gefunden; dieselben geben auch mit den niederen Gerbstoffen und den mehrwertigen Phenolen, welche noch nicht die für die höheren Gerbstoffe charakteristische Leimfällung zeigen, Niederschläge. Zu den empfindlichsten Reaktionen der Pflanzenmikrochemie gehört die Reaktion mit Vanillin-HCl, beziehungsweise *p*-Dimethylaminobenzaldehyd-H_2SO_4 (6), welche den Gerbstoffen angehörige Derivate des Phloroglucins und Catechins anzeigt. Sehr beliebt für den makrochemischen wie mikrochemischen Nachweis der meisten Gerbstoffe ist das in konzentrierter wässeriger Lösung angewendete $K_2Cr_2O_7$; für mikrochemische Zwecke ist Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zu empfehlen. Ein sehr brauchbares Reagens ist endlich Na_2WO_4-Natriumazetat, das vorteilhaft an Stelle der früher angewendeten $(NH_4)_2MoO_4$-NH_4Cl-Lösung getreten ist. Die große Anzahl weiterer Reagenzien (7), die außerdem noch zum Gerbstoffnachweis herangezogen wurden, beweist die Heterogenität der als »Gerbstoffe« zusammengefaßten Körperklasse.

Saponinnachweis (chemisch).

Weit größeren Schwierigkeiten begegnet der Saponinnachweis insbesondere bei Gegenwart von Gerbstoffen, wobei es häufig nicht so sehr auf die Menge als auf die Art des betreffenden Tannids ankommt. Dies gilt in ähnlicher Weise für die chemischen wie für die biologischen Methoden. Die Rosoll'sche Reaktion mit konzentrierter H_2SO_4 gelingt nur bei saponinreichen Geweben und ist außerdem nicht eindeutig.

Es sei hier folgende Bemerkung gestattet: Man scheint häufig von der stillschweigenden Annahme auszugehen, daß die beim Zusammentreffen von H_2SO_4 und Saponin bewirkte Färbung zumindest bei Einhaltung eines bestimmten Verhältnisses annähernd gleich sei, mit andern Worten, daß der kolorimetrische Effekt mit der vorhandenen Menge irgendeines Saponins parallel laufe. Es ist aber eher anzunehmen, daß, ähnlich wie bei der Borntraeger'schen Reaktion auf Oxymethylanthrachinone, sich bei den einzelnen, chemisch oft weitgehend verschiedenen Saponinen beträchtliche Unterschiede ergeben. Diese Frage wird sich aber erst dann endgültig beantworten lassen, bis wir eine größere Anzahl reiner, unverändert aus der Pflanze gewonnener Saponine kennen werden.

Das Kochen von Vergleichsschnitten (Rosoll), um bei der Probe mit H_2SO_4 Täuschung durch die Raspail'sche Reaktion zu vermeiden, hat sich als unbrauchbar erwiesen. Eindeutiger, jedoch viel weniger empfindlich, ist das Lafon'sche Reagens (konzentrierter

© Verlag Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Alkohol und H_2SO_4 zu gleichen Teilen) mit nachträglichem $FeCl_3$-Zusatz (Hanausek). Ähnliches gilt von der Methode Combes: Einlegen des Schnittes in gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung durch 24 Stunden, Abspülen mit Kalkwasser, schließlich Behandlung mit 10prozentiger $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Natürlich werden hiebei auch Gerbstoffzellen fixiert; es ist daher eine Unterscheidung der Zellniederschläge nur dann möglich, wenn der Gerbstoff in bestimmten Zellen lokalisiert ist. Der von Sagel (8) beschriebene »verschärfte Saponinnachweis« — pflanzenmikrochemisch angewandt — bietet gegenüber den Methoden von Rosoll und Hanausek entschieden Vorteile, indes ist auch hier ein positiver Ausfall nicht für Saponin entscheidend. Bei Saponinen bleibt die Färbung bei Rot oder Rotviolett stehen, während bei Phytosterinen der anfänglich gleiche Farbenton schließlich in Blau oder Grün übergeht. Doch ist diese Unterscheidung nicht durchgreifend, da einerseits Phytosterine öfters bloß Rotfärbung hervorrufen, anderseits Saponine wie Stophanthinsäure sowie deren Spaltungsprodukte reaktionell den Phytosterinen gleichen (9). So geben die Samen von *Anagallis arvensis* und *coerulea* bei der Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4, dem Lafonschen Reagens wie auch mit H_2SO_4-Essigsäureanhydrid (Sieburg, Sagel) die gleiche Rosa- bis Rotfärbung. Im Samen von *A. arvensis*, der fast fettfrei ist, befindet sich Saponin (Hämolyseversuch), während bei den saponinfreien, ganz von Fett erfüllten Samen von *A. coerulea* Phytosterine im Sublimat nachgewiesen werden können. Es handelt sich eben in beiden Fällen um Reaktionen des Terpenkernes (van der Haar). Daß bei zwei einander so nahe stehenden Arten in dem einen Fall Saponin, in dem anderen Fall Phytosterin gebildet wird, spricht gleichfalls für die nahe chemische Verwandtschaft dieser beiden Verbindungen. Übrigens erhält man mit den verschiedenen H_2SO_4-Reagenzien keineswegs immer typische Färbungen, besonders bei Blättern ist, falls überhaupt Färbungen auftreten, deren Deutung problematisch.

Die Vamvakas'sche Reaktion (mit Neßler's Reagens Aufkochen, grauer Niederschlag) wird schon in der Kälte durch Gerbstoff bewirkt; auch NH_4, Hesperidin, reduzierte Zucker und viele andere organische Verbindungen können zu Täuschungen Anlaß geben.

Andere Saponinreaktionen beziehen sich, abgesehen von der Sieburg'schen Reaktion (Substanz in 1prozentiger alkoholischer Furfurollösung gelöst, mit konzentrierter H_2SO_4 Unterschichten), auf bestimmte Gruppen (Pentosid-, Glukuronoidsaponin) oder Saponindrogen begleitende und den daraus hergestellten Handelssaponinen anhaftende Verunreinigungen (10).

Saponinnachweis durch Hämolyse.

Vielfach recht empfindlich und für pflanzenmikrochemische Begriffe ziemlich brauchbar erweist sich die ins Mikroskopische übertragene Methode der Hämolyse. (Wenn im folgenden von Blut

schlechthin die Rede ist, so ist darunter stets defibriniertes, nicht gewaschenes Plazentarblut oder Rattenblut zu verstehen, das mit physiologischer NaCl-Lösung im Verhältnis 1 100 verdünnt wurde.) Allerdings können, wie schon bemerkt, auch hier Gerbstoffe, überhaupt agglutinierende Pflanzenstoffe stören. Haben wir in einem Pflanzenschnitt Saponin und Gerbstoff, so sind folgende Fälle möglich, beziehungsweise denkbar:

Gegenseitige Hemmung und Verdeckung von Hämolyse und Agglutination in Saponin-Gerbstoff-Drogen.

A. Es tritt reine Hämolyse ein — Agglutination verdeckt. Es ist ein stark hämolysierendes Saponin vorhanden, der Gerbstoff nur auf einzelne Zellen beschränkt (z. B. Cyclamen-Rhizom) oder der relativ reichlich vorhandene Gerbstoff ist von so geringer hämagglutinierender Wirkung, daß diese selbst neben einem schwachen Saponin kaum zur Geltung gelangt (z. B. *Succisa pratensis*-Wurzel).

B. Hämolyse und Agglutination nebeneinander zu erkennen. Saponin und Gerbstoff halten einander etwa die Wage. Es tritt gewöhnlich zuerst unmittelbar in der Umgebung des Schnittes Hämolyse ein; während sich aber die Zone der Blutauflösung konzentrisch ausbreitet, findet nachrückend Agglutination statt. Man kann in diesem Falle vom Schnitt selbst als Zentrum ausgehend folgende Zonen unterscheiden:

1. Zone der Agglutination, meist makroskopisch gut erkennbar, besonders wenn man den Objektträger gegen das Licht hält (»Randagglutination«). Diese Zone ist ± scharf abgegrenzt gegen
2. Zone der Hämolyse, als farbloser Ring sich abhebend,
3. Zone der noch unangegriffenen Blutkörperchen.

Beispiele:

Wurzel von *Lysimachia nummularia*, Stengel von *L. nemorum*, Fruchtwand (besonders schön ganze junge Frucht) von *Aesculus hippocastanum*.

Die Aufeinanderfolge von Hämolyse und Agglutination macht sich auch bei Anstellung des Versuches im Reagenzglas bemerkbar, wodurch stattgefundene Hämolyse leicht übersehen werden kann. So gibt ein isotonisch gemachtes Dekokt der Wurzel von *Sanicula europaea* mit Blut rasch Aufhellung, d. h. Hämolyse; doch schon nach kurzer Zeit tritt infolge des gleichzeitig vorhandenen Gerbstoffes Trübung ein. Bei einer bestimmten niedrigeren Konzentration erhält man reine Hämolyse, bei stärkerer Konzentration nur Agglutination. Die gleiche Wahrnehmung machte Gaisböck (11) an Radix Primulae. Hier erweist sich der Vorteil der mikroskopischen

© Verlag Akademie der Wissenschaften, Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Methode: Die Saponin-Gerbstoffwirkung erscheint nicht nur zeitlich, sondern auch räumlich zerlegt.

C. Es tritt nur Agglutination ein — Hämolyse verdeckt. Die Blutauflösung wird durch die Blutzusammenballung vollständig unterbunden. Es ist ein stark agglutinierender Gerbstoff neben einem schwächeren Saponin vorhanden (hypothetisch).

Natürlich handelt es sich hier nur um Grundtypen, die durch zahlreiche Übergänge verbunden sind. Auch muß beispielsweise (Fall *B*) die Agglutination nicht immer als »Randagglutination« auftreten, sondern es kann sich auch die Adstriktionswirkung ± gleichmäßig verteilen, ja sogar gegen den Hämolyserand zu stärker werden als in der unmittelbaren Umgebung des Schnittes. Die Existenz des Typus *C* wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß z. B. beim Blatt von *Lysimachia nemorum* die Hämolyse gegenüber der Agglutination bereits stark in den Hintergrund tritt. Ein strenger Beweis wäre wohl nur analytisch zu führen. In dem sub *C* angeführten Falle lassen die Methoden des direkten Nachweises im Schnitt auf mikrochemischem oder kombiniert chemisch-biologischem Wege, wie im folgenden gezeigt wird, völlig im Stiche.

Verwendung gerbstoffbindender Blutzusätze.

Um nun die störende, eventuell Saponin vollständig maskierende Wirkung der Gerbstoffe auszuschalten, suchte ich nach einem für das Blut möglichst indifferenten, den Gerbstoff niederschlagenden Stoff. Dies glaubte ich durch einen Zusatz von 1% Coffein zu einer 0·85prozentigen NaCl-Lösung (dazu Blut 1 100) zu erzielen. Ein derartiges »Coffeinblut« hält sich mehrere Tage und unterliegt nicht so leicht der Fäulnishämolyse. Auch Strychninnitrat-NaCl-Blut sowie Natriumwolframat-Natriumazetat-Blut wurden erprobt. Die Lösungen müssen schwach hypertonisch sein, so daß nach der Bindung des gerbstoffällenden Zusatzes Isotonie und nicht Hypotonie herrscht, weil dadurch an und für sich Hämolyse bewirkt werden könnte. Bringt man z. B. einen Schnitt einer Aleppogalle (70% Gerbstoff!) mit einem Tropfen der gewöhnlichen Blutaufschwemmung zusammen, so tritt augenblicklich stärkste, schon makroskopisch ohne weiteres sichtbare Agglutination ein. Verwendet man indes Coffeinblut, so unterbleibt die Zusammenballung vollständig; es bildet sich bloß ein dichter, kleinkörnig-amorpher, Brown'sche Bewegung zeigender Niederschlag in der Umgebung des Schnittes. Beim Stengelquerschnitt der oberwähnten *Lysimachia nemorum* wird hiebei der in der Epidermis, im Rindenparenchym und im Mark lokalisierte Gerbstoff (ebenso Anthokyan) fixiert, während die Blutauflösung ungestört wie beim Cyclamen-Rhizom fortschreitet. In der Wurzelrinde von *Sanguisorba officinalis*, die, wie ja die meisten Rosaceen außerordentlich gerbstoffreich ist und mit gewöhnlichem Blut stärkste Agglutination gibt, wollte ich so ein Saponin feststellen.

Unsicherheiten der Methode.

Alle diese Methoden zur Eliminierung des Gerbstoffes sind jedoch nicht einwandfrei; es zeigte sich nämlich, daß unter dem Mikroskop auch sicher saponinfreie Gerbstoffdrogen wie Gallen, Kino, ja sogar Tannin allein schon mit den genannten Blutmischungen bald schwächer, bald stärker ausgeprägt Hämolyse oder hämolyseartige, nicht immer gut auseinanderhaltbare Erscheinungen hervorrufen. So kam ich denn schließlich zur Verwendung eines einprozentigen Gelatin-NaCl-Blutes, dem ich noch zur Abfangung sauer reagierender Stoffe im Pflanzenschnitt etwas $NaHCO_3$ zusetzte. Mit den Objekten der Gruppe *B*, die also neben Agglutination Hämolyse noch erkennen lassen, verläuft auch hier die Reaktion ganz wunschgemäß: Der Gerbstoff des Stengelquerschnittes von *Lysimachia nemorum* wird fixiert, es erfolgt reine Hämolyse. Wiegt aber der (meist eisenbläuende) Gerbstoff vor, so wirkt der reichlich entstehende Gerbstoff-Leim-Niederschlag einer klaren Erkennung der Reaktion entgegen. Es ist also derzeit nicht möglich, weder mit der Blutmethode, noch mit rein chemischen Methoden mit Sicherheit kleine Saponinmengen neben viel Gerbstoff nachzuweisen. Bemerkt sei noch, daß die Hämolyse von den sogenannten eisengrünenden Gerbstoffen meist weniger oder gar nicht gestört wird (Wurzel von *Succisa pratensis*, Samenkern von *Aesculus hippocast.*) Streng gültig kann wohl das angedeutete Verhalten nicht sein, da ja auch die Einteilung in eisengrünende, beziehungsweise eisenbläuende Gerbstoffe wissenschaftlich unhaltbar ist.

Bindung des Gerbstoffes durch Bromieren.

Noch weniger hat sich folgende Methode bewährt: Man bringt den Schnitt auf ein Glaslöffelchen und läßt Bromdämpfe fünf Minuten bis eine halbe Stunde einwirken; hierauf setzt man NH_3-Dämpfen aus, zieht schließlich den auf einem Objektträger liegenden Schnitt einige Male durch die Flamme und läßt ihn dann noch einige Zeit offen liegen. Setzt man nunmehr einen Tropfen Blut zu und bedeckt mit einem Deckglas, so ist bisweilen vollständiges Ausbleiben der Agglutination und reine Hämolyse zu konstatieren, meist aber tritt eine Mischreaktion ein. Auch wird das Saponin angegriffen und in seiner Wirkung geschwächt. Wenn man es lediglich auf die Fixierung des Gerbstoffes abgesehen hat, wird man die Bromdampfmethode hingegen öfters mit Vorteil anwenden können.

Verwendung saponinbindender Blutzusätze (Entgiftung).

Theoretisch interessant ist auch die Ausschaltung der Saponinwirkung auf Blut in einer Saponin-Gerbstoffdroge. Die Bindung des Saponins an Cholesterin oder Phytosterin ist, da man in

© Verlag Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wässerigem Medium zu arbeiten hat, undurchführbar. Auch die »Entgiftung mit Bromwasser in der Kälte« (Kobert) ist nicht anwendbar: Blut in isotonischer Br-BrNa-Lösung wird sofort grün und flockt aus. So versuchte ich es mit einem milderen Halogen, dem Jod. Ursprünglich verwendete ich J-JNa-Lösung, später eine J-JRb-Lösung folgender Zusammensetzung: RbJ 0·327, Jod 0·033, H_2O ad 10 cm^3; hiezu im Verhältnis 1 100 Blut (2 gtt = 0·1 cm^3 Blut). Diese Lösung hält sich kühl und dunkel aufbewahrt einige Monate; die natürliche Gestalt der Erythrozyten bleibt vollkommen unversehrt, während sich in der J-JNa-Solution bald eigenartige Zerrformen bilden. Möglicherweise hängt die bessere Haltbarkeit in der Rb-Lösung mit der festeren Bindung des Jods zusammen, da ja das Rb eine zwar labile, aber immerhin krystallisiert zu erhaltende braune Verbindung RbJ_3 zu bilden vermag. Die stärksten Saponine, desgleichen Solanin, Agaricinsäure sowie Flechtensäuren vermögen dieses »J-JRb-Blut« nicht aufzulösen, hingegen wirken Gerbstoffe sogar kräftiger als bei gewöhnlichem Blut agglutinierend ein; manche Objekte, wie Kaffeebohnen, welche mit gewöhnlichem Blut keinerlei Reaktion zeigen, geben damit deutliche Agglutination. Dazu kommt noch der Umstand, daß die Zusammenballung infolge der Braunfärbung der Blutkörperchen außerordentlich verdeutlicht wird. Gute Versuchsobjekte sind die schon genannte Fruchtschale von *Aesculus hippocastanum*, sowie der Stengel von *Lysimachia nemorum*.

Vielleicht wäre die Saponinentgiftung mit Lugol'scher Lösung zu einer quantitativen Gehaltsgrenzwertbestimmung verwenbar.

Unspezifität der Agglutination.

Als eindeutiges mikrochemisches Reagens auf Gerbstoffe kommt die Agglutination mit gewöhnlichem wie auch mit J-JRb-Blut leider nicht in Betracht. »Die verschiedenartigsten Stoffe haben die Eigenschaft, Zelleiber in nicht spezifischer Weise zusammenzuballen, z. B. Säuren, Farbstoffe, Alkaloide, Schlangengift, Zellsekrete und Exkrete usw.« (12).

„Konglutination" durch Toxalbumine.

Eine Gruppe pflanzlicher Agglutinine, die der sogenannten Toxalbumine, läßt sich allerdings unschwer ausschließen. So geben die Samen von *Ricinus, Phaseolus, Abrus precatorius*, sowie die Rinde von *Robinia pseudacacia* mit Blut bald die gewöhnliche Agglutinationsform der Gerbstoffe, bald eine davon deutlich verschiedene, als »Konglutination« bezeichnete Erscheinung (13), dabei fließen zum Teil die Blutkörperchen ineinander und bilden förmliche Myelinformen. Meist tritt dann, wenn sich zwischen Objektträger und Deckglas genügend Flüssigkeit befindet, so daß dieselbe

an den Rändern hervortritt, mehr »Agglutination« ein, während, wenn infolge geringerer Flüssigkeitsmenge das Deckglas fest angepreßt wird, sich »Konglutination« zeigt. Gewöhnlich kann daher zwischen Agglutination und Konglutination nicht scharf unterschieden werden, so daß die neuere Forschung die beiden Ausdrücke gleichbedeutend gebraucht. Immerhin ist es wenigstens in der Mikroskopie zweckmäßig, »Konglutination« (verklumpendes Verkleben) und Agglutination (einfache Zusammenballung ohne Formverlust) auseinanderzuhalten.

Bereitet man sich nun von den genannten Objekten kalte Auszüge mit physiologischer NaCl-Lösung, bringt annähernd gleich große Tropfen des Extraktes und 2prozentige Blutaufschwemmung auf den Objektträger, legt des Deckglas auf, so beobachtet man Agglutination (Konglutination) wie bei den Pflanzenschnitten selbst. Kocht man aber den Extrakt und stellt damit den Versuch an, so zeigt es sich, daß die hämagglutinierende Wirkung verschwunden ist. Gerbstoff ist natürlich kochbeständig. Eine weitere Unterscheidung von den Gerbstoffen, die mit den Objekten selbst angestellt werden kann, ist folgende: Sämtliche gerbstoffällende Blutzusätze (Coffein, Strychnin, Natriumwolframat) können Agglutination, die durch ein Toxalbumin bedingt ist, nicht hemmen. So ist wenigstens zwischen Gerbstoff und Toxalbumin eine Differentialdiagnose möglich. Schließlich lassen sich Gerbstoffe und »Phasine« noch durch ihr Verhalten in schwach alkalischer Lösung unterscheiden. Nur Toxalbumine vermögen in diesem Fall zu agglutinieren.

Gerbstoffe ohne Agglutinationswirkung.

Beweist nun positive Reaktion nicht sicher Gerbstoff, so kann anderseits bei negativem Ausfall der Agglutinationsprobe doch »Gerbstoff« vorhanden sein. Faßt man allerdings Gerbstoff praktisch-technisch auf als Stoff, der eben gerbt, so ist gerade die Agglutinationsmethode — bei Bedachtnahme auf etwa vorhandene Stoffe von Rizin- oder Phasincharakter (14) — die eindeutigste, da es sich gezeigt hat, daß gerbende und agglutinierende Wirkung durchaus parallel laufen. Dann wären aber »Gerbstoffe«, wie sie z. B. im Rhizom von *Acorus calamus* (15) oder im Tabakblatt enthalten sind, auszuschließen, da sie mit gewöhnlicher Blutaufschwemmung wie auch mit J-JRb-Blut keinerlei Reaktion zeigen; ihr Adstriktionswert liegt unter 1 100 (Gerbstoffe der Klasse I nach Kobert).

Agglutinin neben Saponin.

Anhangsweise sei hier noch das gleichzeitige Vorkommen eines Saponins und eines vermutlich eiweißartigen Agglutinins in den nicht krautigen Teilen von *Solanum dulcamara* erwähnt. Die Rinde sowie das Innenphloem der *Stipites Dulcamarae* (nicht

© Verlag Akademie der Wissenschaften, download unter www.biologiezentrum.at

aber Holz und Periderm) gibt mit Blut starke, ausgesprochene »Konglutination«; Hämolyse läßt sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht immer mit Sicherheit feststellen. Ein kalter Auszug mit physiologischer NaCl-Lösung zeigt im Reagenzglasversuch riesige Haufenagglutination, unter dem Deckglas sowie im hängenden Tropfen typische Konglutination. Kocht man den (10%) Extrakt kurz auf, filtriert die hiebei entstehende Trübung ab, so verschwindet die Agglutinationswirkung mehr minder vollständig und stellt sich dafür kräftige Hämolyse ein. Nach einer Viertelstunde Kochen verschwinden beide Wirkungen. Das Ausbleiben der Hämolyse erklärt sich durch die leichte Hydrolysierbarkeit des saponinartigen Glukoalkaloids Solanin in Solanidin und in reduzierende Zucker; die Fehlingreaktion fällt jetzt stark positiv aus. In Übereinstimmung hiemit fehlt dem offizinellen Extractum Dulcamarae jegliche Wirkung auf Blut (Reagenzglasversuch).

Der Nachweis der hämolytisch wirkenden Komponente im Rindenschnitt gelingt nach kurzer Einwirkung strömenden Wasserdampfes und darauffolgendem Trocknen bei 100°; durch trockenes Erhitzen auf 100° wird das Agglutinin nicht zerstört. Übrigens konnte man sogar in gerösteten Produkten (Kaffeeersatzmitteln) zum Teil noch die Phasine nachweisen (Trier, Chemie der Pflanzenstoffe 1924, p. 514).

Sonstige nicht saponinartige Hämolytika.

I. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie 1912, Bd. II, Abt. 1, p. 271: »Die in *Cetraria islandica* enthaltene Lichesterinsäure und Protolichesterinsäure besitzt hämolytische Wirkung (Kobert).« Daher begegnet man hie und da der irrtümlichen Angabe, daß *Cetraria* saponinhaltig sei. Mit Rattenblut stellt sich innerhalb einer Stunde schwache, aber deutliche Hämolyse ein, mit J-JRb-Blut 0!

II. Die im Lärchenschwamm enthaltene Agaricinsäure wirkt kräftig hämolytisch. Auch hier wird wie bei den Saponinen durch Jod-Jodalkali die hämolytische Wirkung aufgehoben. Bei Verwendung eines Schnittes von *Agaricus albus* ist innerhalb einer Stunde deutliche »Hämolyse« wahrnehmbar, die Membranen der Blutkörperchen bleiben aber bei nicht zu greller Beleuchtung sichtbar. Mit J-JRb-Blut 0. Hiebei sei auf den neuerdings stärker betonten Zusammenhang zwischen Saponinen und höheren »Fett«-säuren hingewiesen.

III. R. Kobert, Beiträge zur Kenntnis der vegetabilischen Hämagglutinine (Landwirtschaftl. Versuchsstation 79/80, p. 97 bis 206, 1913) gibt an, daß in einzelnen Papilionaceen sich statt der Phasine Hämolysine finden, z. B. in der Kundebohne (= Kuherbse, *Vigna sinensis)* und im Besenkrautsamen *(Sarothamnus scoparius).* Leider ist dem Referat (Bot. Zentralbl. 1913, II., p. 475) nicht zu entnehmen, welches Blut hiebei verwendet wurde. Während

nämlich nach Elfstrand (16) z. B. Rinderblut von Crotin agglutiniert wird, beobachtet man bei Anwendung von Meerschweinchen- oder Kaninchenblut Hämolyse. Auch die Konzentration des Toxalbumins spielt hier mit. Rattenblut zeigte unter dem Mikroskop weder mit *Vigna* (vom Jahre 1920) noch mit *Sarothamnus* (von 1915) Hämolyse; bei letzterem war (wie übrigens bei zahlreichen Leguminosensamen) nach etwa 10 Minuten ganz lokal starke Konglutination zu sehen.

Geschwindigkeit, Empfindlichkeit der Hämolyse; Versuchsdauer.

Was die Geschwindigkeit sowie Intensität der unter dem Mikroskop verfolgten Hämolyse anlangt, so ergeben sich hier ganz ungeheure Unterschiede. Während man z. B. bei einem Schnitt des Cyclamen-Rhizoms oder des *Aralia*-Blattes schon makroskopisch im Verlaufe von Sekunden das Fortschreiten der Blutauflösung verfolgen kann, dauert es bei der Wurzel von *Succisa pratensis* etwa eine Viertelstunde, bis sich die nur mikroskopisch mit Sicherheit festzustellende Hämolyse entwickelt. Radix Sarsaparillae steht bereits hart an der Empfindlichkeitsgrenze. Speziell bei Rad. Sars. kann übrigens je nach Herkunft und Alter der Droge der hämolytische Index innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken (Kobert, Wasicky, Kofler). Die Empfindlichkeitssteigerung durch Verwendung gewaschenen Blutes ist unwesentlich. Saponine, wie sie z. B. in *Glycyrrhiza* oder *Ononis* vorliegen, zeigen überhaupt keine Wirkung. Die Beobachtungsdauer wurde bis zu einer Stunde ausgedehnt.

Hämolyseprobe +.

Folgende Pflanzen oder Pflanzenteile ergaben ein positives Resultat:

(Mit einem * bezeichneten Objekte sind im speziellen Teil genauer behandelt).

Aesculus hippocastanum *	ganze Pflanze.
Agrostemma githago	Wurzel; Blatt kaum, Stengel 0; Same.
Anagallis arvensis *	ganze Pflanze.
coerulea *	
Anemone hepatica	Wurzel, Rhizom; oberirdischer Teil 0.
pulsatilla	Wurzel, Rhizom; oberirdischer Teil ?
ranunculoides	Rhizom sehr stark, Blatt schwächer.
silvestris	, stark, Stengel schwach.

© Verlag Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aralia Sieboldii	Blatt (Palmenhaus).
Betula alba	(Rinde 0).
Chenopodium glaucum	ganze Pflanze.
Clematis vitalba	Stengel und Blatt untersucht.
Convallaria maialis	ganze Pflanze.
Cyclamen europaeum	
Dianthus barbatus	Wurzel und Ausläufer.
Digitalis lanata	Blatt, Wurzel weniger.
Eryngium amethystinum	nicht untersucht).
campestre	Wurzel; Blatt 0.
foetidum	nicht untersucht).
maritimum	
planum	
Guaiacum arboreum	Blatt (Palmenhaus) untersucht.
sanctum	
Gypsophila paniculata	Wurzel; Blatt 0.
Hedera helix	ganze Pflanze.
Helleborus dumetorum	Blatt, Wurzel schwächer.
Herniaria incana	Stengel, Blatt untersucht.
Lychnis flos cucculi	ganze Pflanze.
Lysimachia nemorum *	oberirdische Teile untersucht.
*nummularia**	Wurzel, Stengel; Blatt?
Muscari racemosum	ganze Pflanze.
Panax ginseng	Blatt (Korneuburg).
Paris quadrifolia	ganze Pflanze.
Phytolacca esculenta	(Korneuburg).
Polygala amara	Wurzel, Stengel, Blatt.
chamaebuxus	
major	und Blatt 0!
senega	(Droge »Radix senegae»).
vulgaris	Wurzel, Stenge, Blatt; Holz 0!
Polygonatum multiflorum	ganze Pflanze.
Primula acaulis *	
auricula *	
Clusiana	
officinalis *	
Ranunculus ficaria	
paucistamineus	Stengel, Blatt.
Samolus Valerandi *	ganze Pflanze.

Quillaja saponaria	sekundäre Rinde (Droge »Cortex quillajae«).
Sanicula europaea *	ganze Pflanze.
marilandica	nur Wurzel untersucht.
Sapindus rubiginosa	Blatt (Palmenhaus) untersucht.
Saponaria officinalis	ganze Pflanze.
Scilla bifolia	
Smilax medica	Droge »Radix Sarsaparillae«.
Solanum dulcamara	Blatt (zeigt daneben etwas Konglutination).
Soldanella alpina	ganze Pflanze.
Succisa pratensis *	unterirdische Organe und Blütenteile; Stengel, Blatt?
Verbascum	Droge »Floris Verbasci«.
Viscaria vulgaris	ganze Pflanze (Wurzel viel stärker).
Viola odorata	

Hämolyseprobe —.

Negative oder doch sehr unsichere Resultate ergaben:

Adonis vernalis	oberirdische Teile.
Arum maculatum	Rhizomknolle, Blatt.
Capsella bursa pastoris	ganze Pflanze.
Carica papaya	Blatt (Palmenhaus).
Chrysosplenium oppositifolium	ganze Pflanze.
Clematis recta	oberirdische Teile.
Dictamnus albus	ganze Pflanze (Wurzel 4 Jahre alte Droge).
Cynanchum vincetoxicum	ganze Pflanze.
Eriobotrya japonica	Blatt (Palmenhaus).
Eupatorium cannabinum	ganze Pflanze.
Euphorbia helioscopia	
Galeopsis ?	Droge.
Glycyrrhiza glabra	ganze Pflanze (Korneuburg).
Koelreuteria paniculata	Blatt, Ast (Bot. Garten).
Mercurialis perennis	ganze Pflanze.
Mercurialis annua	
Myristica fragrans	Droge »Semen Myristicae«.
Ononis spinosa	ganze Pflanze.
Paeonia	oberirdische Teile.
Pimpinella saxifraga	nur Wurzel untersucht.

© Verlag Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Polypodium vulgare	Blatt, Rhizom untersucht.
Polytrichum commune	ganze Pflanze.
Ranunculus bulbosus	
lanuginosus	
Sambucus nigra	Blüten.
Scilla maritima	Droge »Bulbus scillae«.
Stellaria media	ganze Pflanze.
Thea viridis	Blatt (Palmenhaus) gibt mit Blut schwache, mit J-JRb-Blut starke Agglutination.
Tilia grandifolia	Blüte und Hochblatt.
Thymus vulgaris	ganze Pflanze.
Tussilago farfara	
Walsura piscidia	Blatt (Palmenhaus) untersucht.

Ad *Mercurialis annua* und *perennis* sei folgendes bemerkt: Dekokte der beiden Pflanzen schäumen kaum; Hämolyse war selbst in 10% Auszügen nicht zu konstatieren. Da nach Angabe Überhuber's (17) der Gesamtsaponingehalt der beiden Bingelkrautarten etwa 1% beträgt, müßte der hämolytische Index jedenfalls unter 1 1000 liegen.

Spezieller Teil.

Primulaceae.

Untersuchte Vertreter der Primulaceen fast in allen Teilen saponinhaltig; ebenso Gerbstoff, der gewöhnlich in besonderen Zellen lokalisiert ist und in ganz prägnanter Weise mit Vanillin-Salzsäure reagiert (Phloroglukotannoid).

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911, p. 579, gibt zwei Saponine an.

Anagallis arvensis und *coerulea:*

Saponin in Wurzelrinde *(Xylem* C), Stengel, Blatt, Blüttenblatt, Fruchtwand, Same *(coerulea* 0!!).

Gerbstoffzellen in Wurzel, Stengel, Blatt.

A. arvensis.	*A. coerulea.*
Wurzel:	Wurzel:
Blut: Hämolyse, Randagglutination.	Blut: starke, reine Hämolyse.
J.JRb-Blut: Agglutination.	

Wurzel:	Wurzel:
$FeCl_3$: Rindenparenchym.	$FeCl_3$: Gerbstoff im Rindenparenchym zerstreut, weniger als bei *arvensis*.

Der sorgfältig von der Rinde befreite Holzkörper gibt mit Blut keine Hämolyse.

Stengel:	Stengel:
Blut: stärkste Hämolyse, etwas Agglutination.	Blut: stärkste reine Hämolyse.
J-JRb-Blut: Agglutination.	J-JRb-Blut: 0.
$FeCl_3$: um die Innenrinde geschlossener Gerbstoffzellenring, sonst zerstreut.	$FeCl_3$: sehr vereinzelte Gerbstoffzellen.
Blatt:	Blatt:
Blut: starke Hämolyse, etwas Randagglutination.	Blut: starke Hämolyse, etwas Randagglutination.

Vanillinsalzsäure ($FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$): Gerbstoffzellen im Mesophyll.

Blütenblatt:	Blütenblatt:
Blut: reine starke Hämolyse.	Blut: reine Hämolyse.
Fruchtwand:	Fruchtwand:
Blut: Hämolyse, kein Gerbstoff.	Blut: Hämolyse, kein Gerbstoff.
Same:	Same:
Kein Öl!	Stark ölhaltig!
Blut: Hämolyse.	Blut: 0! (auch nach Entfernung des Öls kein Saponin nachweisbar).

Die Samenkerne beider Arten geben mit H_2SO_4, $H_2SO_4 . C_2H_5OH$, H_2SO_4-Essigsäureanhydrid Rotfärbung: die Testa färbt sich mit Vanillin-HCl rötlich.

Alle Teile wirken stark hämolytisch; *coerulea* hat weniger Gerbstoff und wirkt (vom Samen abgesehen) noch stärker.

Der Gerbstoff ist besonders schön durch Vanillinsalzsäure fixierbar; auch $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$ geben gute Resultate.

Bemerkenswert ist das Fehlen von Saponin im Samen von *coerulea;* das in ihm reichlich enthaltene Öl kann mikrosublimiert werden. Das Sublimat gibt ausgezeichnet Phytosterinreaktionen (Mach'sche Reaktion). Die untersuchten Pflanzen *(arv.* und *coerul.)* wurden gleichzeitig in unmittelbarster Nachbarschaft von einander eingesammelt.

 © Verlag Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Primula acaulis, officinalis, auricula.

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911, p. 578 und 579, gibt bei *Pr. auricula* an: »Enhält Aurikelkampfer, kein Primulin.«

Saponin und Gerbstoff in Rhizom, Stengel, Blatt, Wurzel.

acaulis:

Wurzel: Blut: starke Hämolyse, Randagglutination.
Vanillin-HCl (weniger gut mit $FeCl_3$, Wolfram, $K_2Cr_2O_7$) Gerbstoff in sämtlichen Epidermiszellen, in und um den Zentralstrang, größere zerstreut im Rindenparenchym.

Rhizom: Blut: stärkste Hämolyse, starke Randagglutination.
Wolfram ($K_2Cr_2O_7$, weniger gut $FeCl_3$, Vanillin-HCl) Gerbstoffzellen etwa 50%, gleichmäßig verteilt.

Blatt: Blut: starke Hämolyse, Randagglutination.
Vanillin-HCl ($K_2Cr_2O_7$): Gerbstoffzellen besonders in der oberen Epidermis (weniger in der unteren), im Mesophyll, z. T. in den Haaren der Unterseite.

officinalis:

Wurzel: Blut: Hämolyse.
Vanillin-HCl: Gerbstoff in der Zellschichte unter der Epidermis.

Rhizom: Blut: Hämolyse. Randagglutination.
Vanillin-HCl ($K_2Cr_2O_7$, Wolfram): zerstreut etwa 50% Gerbstoffzellen.

Blatt: Blut: Hämolyse.
V. S.[1]: Gerbstoffzellen in Epidermis und Mesophyll, in Haaren.

auricula:

Wurzel: Blut: reine Hämolyse.
V. S. ($FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, Wolfram, Strychnin-NaCl): um das zentrale Bündel zerstreut Gerbstoffzellen.
H_2SO_4-Essigsäureanhydrid: rot-violett (deutlich der äußere Rindenanteil, Holz und innerer Rindenteil unspezifisch gefärbt).

Rhizom: Blut: langsame Hämolyse; Randagglutination.
V. S. ($K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$): die meisten Zellen gerbstoffhaltig (In H_2O betrachtet, erscheinen die betreffenden Zellen

[1] V. S. = Vanillinsäure.

des Rhizoms wie der Wurzel von grauem Zellinhalt erfüllt).

Blatt: Blut: Hämolyse.

V. S. ($FeCl_3$, Neßler, Wolfram, Strychnin-NaCl) Gerbstoffzellen nur im Mesophyll, besonders um die Nerven.

»Die Gerbstoffzellen bei *Primula officinalis* sind zugleich Enzymzellen« (Tunmann, Pflanzenmikrochemie, p. 388).

Lysimachia nemorum (ohne unterirdische Teile).

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 191, p. 579, gibt nur ein Enzym »*Primverase*« an.

Saponin und Gerbstoff in Stengel, Blatt.

Stengel: Blut: Hämolyse, Randagglutination.

Gelatinblut: Gerbstoff fixiert, reine Hämolyse.

J-JRb-Blut: starke Agglutination, keine Hämolyse.

V. S. ($FeCl_3$, Antipyrin, Coffein, Strychnin-NaCl, $K_2Cr_2O_7$, Neßler, K_3FeCy_6, Thalliumsulfat u. a.): »Gerbstoff« in sämtlichen Epidermiszellen, zerstreut im Rindenparenchym und im Mark.

Blatt Blut: Hämolyse und starke Agglutination.

V S. Gerbstoff in den meisten Zellen der beiderseitigen Epidermen sowie zahlreich im Mesophyll.

Lysimachia nummularia.

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911, p. 579.

Saponin in Wurzel und Stengel, Gerbstoff in Wurzel, Stengel, Blatt.

Stengel: Blut: Hämolyse, schwache Randagglutination.

V. S., Wolfram, Coffein, $FeCl_3$: Gerbstoff zum Teil in der Epidermis in zahlreichen Idioblasten in Rinde und Mark (Rinde aerenchymatisch, an *Rhizoma Calami* erinnernd).

Blatt: Blut? Agglutination (Hämolyse nicht feststellbar).

Coffeinblut: nach 1 Stunde keine merkliche Reaktion.

V. S. alle Zellen gerbstoffhaltig.

Wurzel: Blut: Hämolyse, typische Randagglutination, stark.

V. S. zahlreiche Idioblasten im Rindenparenchym.

 © Verlag Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Primula acaulis, officinalis, auricula.

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911, p. 578 und 579, gibt bei *Pr. auricula* an: »Enhält Aurikelkampfer, kein Primulin.«

Saponin und Gerbstoff in Rhizom, Stengel, Blatt, Wurzel.

acaulis:

Wurzel: Blut: starke Hämolyse, Randagglutination.
Vanillin-HCl (weniger gut mit $FeCl_3$, Wolfram, $K_2Cr_2O_7$) Gerbstoff in sämtlichen Epidermiszellen, in und um den Zentralstrang, größere zerstreut im Rindenparenchym.

Rhizom: Blut: stärkste Hämolyse, starke Randagglutination.
Wolfram ($K_2Cr_2O_7$, weniger gut $FeCl_3$, Vanillin-HCl) Gerbstoffzellen etwa 50%, gleichmäßig verteilt.

Blatt: Blut: starke Hämolyse, Randagglutination.
Vanillin-HCl ($K_2Cr_2O_7$): Gerbstoffzellen besonders in der oberen Epidermis (weniger in der unteren), im Mesophyll, z. T. in den Haaren der Unterseite.

officinalis:

Wurzel: Blut: Hämolyse.
Vanillin-HCl: Gerbstoff in der Zellschichte unter der Epidermis.

Rhizom: Blut: Hämolyse. Randagglutination.
Vanillin-HCl ($K_2Cr_2O_7$, Wolfram): zerstreut etwa 50% Gerbstoffzellen.

Blatt: Blut: Hämolyse.
V. S.[1]: Gerbstoffzellen in Epidermis und Mesophyll, in Haaren.

auricula:

Wurzel: Blut: reine Hämolyse.
V. S. ($FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, Wolfram, Strychnin-NaCl): um das zentrale Bündel zerstreut Gerbstoffzellen.
H_2SO_4-Essigsäureanhydrid: rot-violett (deutlich der äußere Rindenanteil, Holz und innerer Rindenteil unspezifisch gefärbt).

Rhizom: Blut: langsame Hämolyse; Randagglutination.
V. S. ($K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$): die meisten Zellen gerbstoffhaltig (In H_2O betrachtet, erscheinen die betreffenden Zellen

[1] V. S. = Vanillinsäure.

des Rhizoms wie der Wurzel von grauem Zellinhalt erfüllt).

Blatt: Blut: Hämolyse.

V. S. ($FeCl_3$, Neßler, Wolfram, Strychnin-NaCl) Gerbstoffzellen nur im Mesophyll, besonders um die Nerven.

»Die Gerbstoffzellen bei *Primula officinalis* sind zugleich Enzymzellen« (Tunmann, Pflanzenmikrochemie, p. 388).

Lysimachia nemorum (ohne unterirdische Teile).

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 191, p. 579, gibt nur ein Enzym »*Primverase*« an.

Saponin und Gerbstoff in Stengel, Blatt.

Stengel: Blut: Hämolyse, Randagglutination.

Gelatinblut: Gerbstoff fixiert, reine Hämolyse.

J-JRb-Blut: starke Agglutination, keine Hämolyse.

V. S. ($FeCl_3$, Antipyrin, Coffein, Strychnin-NaCl, $K_2Cr_2O_7$, Neßler, K_3FeCy_6, Thalliumsulfat u. a.): »Gerbstoff« in sämtlichen Epidermiszellen, zerstreut im Rindenparenchym und im Mark.

Blatt Blut: Hämolyse und starke Agglutination.

V. S. Gerbstoff in den meisten Zellen der beiderseitigen Epidermen sowie zahlreich im Mesophyll.

Lysimachia nummularia.

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911, p. 579.

Saponin in Wurzel und Stengel, Gerbstoff in Wurzel, Stengel, Blatt.

Stengel: Blut: Hämolyse, schwache Randagglutination.

V. S., Wolfram, Coffein, $FeCl_3$: Gerbstoff zum Teil in der Epidermis in zahlreichen Idioblasten in Rinde und Mark (Rinde aerenchymatisch, an *Rhizoma Calami* erinnernd).

Blatt: Blut? Agglutination (Hämolyse nicht feststellbar).

Coffeinblut: nach 1 Stunde keine merkliche Reaktion.

V. S. alle Zellen gerbstoffhaltig.

Wurzel: Blut: Hämolyse, typische Randagglutination, stark.

V. S. zahlreiche Idioblasten im Rindenparenchym.

© Verlag Akademie der Wissenschaften, Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Samolus Valerandi.

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911, p. 579, gibt nur ein Enzym »Primverase« an.
Dragendorff, Die Heilpflanzen der verschieden Völker und Zeiten, Stuttgart 1898, p. 512, gibt Verwendung als Antiscorbuticum und Gemüse an.

Saponin und Gerbstoff in Wurzel, Stengel, Blatt, Blütenblatt.

Wurzel: Blut! Hämolyse.
$FeCl_3$ (Brom): zerstreute Gerbstoffidioblasten im aerenchymatischen Rindenparenchym, auch im Zentralstrang.

Stengel: Blut: Hämolyse rein.
V. S. ($FeCl_3$, Wolfram, Neßler, Strychnin-NaCl) Gerbstoffzellen wie bei *Lysimachia*.

Blatt: Blut: stärkste Hämolyse, schwache Randagglutination.
V. S. ($K_2Cr_2O_7$): Gerbstoffzellen teils Nerven umgebend, teils im Mesophyll zerstreut.

Blütenblatt: Blut: Hämolyse; Randagglutination.
J-JRb-Blut: etwas Agglutination.
V.-S. (Strychnin. $K_2Cr_2O_7$): Gerbstoffzellen?

Dipsacaceae.

Succisa pratensis Moench (*Scabiosa succisa* Linné).

Literatur:

Wehmer, Pflanzenstoffe 1911, p. 748, gibt nur Gerbstoffe (alte »Grünsäure«) an.
L. M. Cuhel, Radix morsus diaboli, Pharm. Post 1917, p. 353/354.
Trier, Chemie der Pflanzenstoffe, p. 409; Nachweis eines Glykosids (Scabiosin) durch Bourquelot 1920.

Saponin in den unterirdischen Organen und in Blütenteilen nachweisbar, in Stengel und Blatt unsicher.
Gerbstoff (eisengrünend) in allen Teilen.

Wurzel: Blut: nach einer Viertelstunde schwache Hämolyse; etwas Agglutination.
J-JRb-Blut: Agglutination.
H_2SO_4; gelb—orange—rot.
H_2SO_4-Essigsäureanhydrid: Rindenanteil rosa-rot (bettet man den Schnitt in Essigsäureanhydrid und läßt dann vom Rand aus H_2SO_4 conc. zufließen, so tritt erst ausgesprochene Violettfärbung ein),

Wurzel: $K_2Cr_2O_7$: Gerbstoff in allen Rindenzellen.
($FeCl_3$: Die Fällung löst sich rach im Überschuß des Fällungsmittels auf und gibt daher unscharfe Bilder; auch Strychnin, V.S., Wolfram nicht geeignet).

Rhizom: Blut: wie Wurzel, aber noch langsamer.
$K_2Cr_2O_7$: Vollkommen von Gerbstoff erfüllt.
H_2SO_4-Essigsäureanhydrid, H_2SO_4, violett.

Stengel: $FeCl_3$, Brom: gesamter Rindenanteil schwarz.
Blut: 0.

Blatt: Blut: 0; H_2SO_4-Essigsäureanhydrid: 0.
$K_2Cr_2O_7$: Gerbstoff in der oberen Epidermis und hauptsächlich im Palisadenparenchym?

Hippocastanaceae.

Aesculus hippocastanum.

Literatur:

Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911, p. 460.
Kraus, Grundlinien einer Physiologie des Gerbstoffes, Leipzig 1889, p. 38, 40, 41,

Saponin in der sekundären Rinde, Blatt, Samenkern, Fruchtschale.
Gerbstoff in primärer (sekundärer) Rinde, Blatt, Samenkern, Samenschale, Fruchtschale.

Ganze Astrinde: Strychnin-NaCl: Niederschlag beim Aufkochen.
Blut: starke Hämolyse, rings um die Rinde Hof von agglutinierten Blutkörperchen vorrückend.
J-JRb-Blut: starke Agglutination.
$FeCl_3$: primäre Rinde ganz dunkel, sekundäre Rinde Gerbstoff nur in den Markstrahlen.

Sekundäre Rinde: Blut: reine starke Hämolyse.
J-JRb-Blut: Agglutination.
$FeCl_3$ (V.S.): Gerbstoff in den Markstrahlen.
H_2SO_4-Essigsäureanhydrid: rot.

Primäre Rinde: Blut, J-JRb-Blut: Agglutination.
$FeCl_3$: ganz dunkel.

Holz: Blut: wenn vollständig bastfrei, keine Hämolyse, weder im jüngeren, noch im alten Holz.
J-JRb-Blut: 0.
(H_2SO_4: färbt dunkelbraun).

Mark: Blut: 0; gibt Mach'sche Reaktion auf Phytosterine; enthält Schillerstoff.

© Verlag Akademie der Wissenschaften, Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Samenschale: Blut: Agglutination.
Strychnin-NaCl: Niederschlag. Abkochung wird mit $FeCl_3$ schmutzigblaugrün.

Samenkern: Blut: reine Hämolyse.
J-JRb-Blut: schwache Agglutination.
H_2SO_4-Essigsäureanhydrid, H_2SO_4: grün (gelbrötlich)—rot, eisengrünender Gerbstoff verteilt.

Fruchtschale: Blut: starke Hämolyse, Randagglutination besonders an der Außenseite.
J-JRb-Blut: stärkste Agglutination.
$FeCl_3$ (V.S.): Alles gleichmäßig gefärbt bis auf Gefäßstränge und sklerotische Elemente.

Blatt: Blut: starke Hämolyse, Randagglutination.
J-JRb-Blut: Agglutination.
Abkochung mit $FeCl_3$ grün.

Umbelliferae.

Die Umbelliferen sind den schon lange als stark saponinhaltig erkannten Araliaceen sehr nahestehend. Jedoch wurde erst 1920 durch C. Vestlin in der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* ein Saponin nachgewiesen (Pharm. Zentralhalle 1920, p. 77/78). Gerade hier aber fiel der Hämolyseversuch unter dem Mikroskop negativ aus. Hingegen erwiesen sich von der Unterfamilie der *Saniculoideae* *Sanicula europaea*, ferner *Eryngium*-Arten als typische Saponinpflanzen. Dragendorff führt für die nordamerikanische *Sanicula marilandica* die Verwendung als Expectorans an; die Bezeichnung »schwarze Schlangenwurzel« läßt auf die Anwendung bei Schlangenbiß schließen, wie ja auch die nordamerikanische Radix Senegae — ebenfalls eine Saponindroge — unter dem Namen »Klapperschlangenwurzel« (rattlesnake root) bekannt ist.[1] *Eryngium graecum* (Mittelmeergebiet, ? ist möglicherweise *E. creticum)* und *Eryngium foetidum* (Florida, Südamerika, Westindien) dienen gleichfalls als Mittel gegen Schlangenbiß (Dragendorff). Als Wassersuchtsmittel fand *Eryngium campestre* Anwendung (Geiger, Pharmaz. Botanik, Heidelberg 1840).

Gerbstoffhaltig ist nur die im folgenden behandelte *Sanicula*.

Sanicula europaea.

Literatur:

In Wehmer nicht enthalten.

Zörnig, Die Arzneidrogen 1911, II., p. 346 führt als Inhaltsstoffe der »*Herba Diapensiae*« Bitterstoff und Gerbstoff an.

Dinand, Taschenbuch der Heilpflanzen, p. 76: Verwendung unter anderen bei Syphilis!

[1] Vgl. Faust, Die tierischen Gifte, 1906, p. 91, Anmerkung 2.

Wurzel: Geschmack bitterlich, speichelziehend, etwas kratzend.

Blut: Hämolyse, Randagglutination.

H_2SO_4, H_2SO_4-Essigsäureanhydrid: ganzer Rindenteil rosarot-violett.

$FeCl_3$: Rinde, mit Ausnahme des inneren Drittels (daselbst noch keine Oxalatdrusen) dunkel.

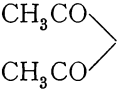
Abkochung mit physiologischer NaCl-Lösung: Blut: Hämolyse, trübt sich nach kurzer Zeit wieder etwas (Agglutination); hiebei spielen Konzentration und Extraktionszeit eine Rolle.

Rhizom: Blut: Hämolyse sehr stark, später Randagglutination.

H_2SO_4-Essigsäureanhydrid: sekundäre Rinde und Mark (massenhaft Oxalatdrusen führend!) rotviolett.

$FeCl_3$: $K_2Cr_2O_7$: Rinde und Mark.

Abkochung der unterirdischen Teile schäumt sehr stark, Abdampfrückstand gibt mit



Batt: Blut: stärkste Hämolyse, Randagglutination.

Abkochung mit $FeCl_3$ grün, mit $K_2Cr_2O_7$ starkes Nachdunkeln, schäumt, emulgiert Terpentinöl.

Blattstengel: Blut: Das Parenchym, in welches die drei Gefäßbündel eingebettet sind, gibt relativ schwache Hämolyse, etwas Agglutination; Epidermis viel stärkere Hämolyse, Randagglutination; Gerbstoff verteilt.

Zusammenfassung.

Der häufigste Sitz der Saponine ist das Grundgewebsparenchym. Auch Epidermen können reichlich Saponin führen; es begegnet jedoch die vollständige Befreiung von anhängendem Mesophyll meist großen Schwierigkeiten.

Gerade in den Blättern, die man als Bildungsstätte der Saponine angenommen hat, sind dieselben nicht immer nachweisbar. (*Anemone hepatica, Polygala maior, Gypsophila paniculata* u. a.). Nicht selten sind die Saponine der einzelnen Pflanzenteile verschieden. Das bekannteste Beispiel hiefür ist *Guaiacum*. Das Guaiak-Blättersaponin ist hämolytisch sehr wirksam, während das in der

 © Verlag Akademie der Wissenschaften, Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Rinde und im Holz befindliche Saponin rote Blutkörperchen kaum löst. Vielleicht liegt bei *Betula* ein ähnlicher Fall vor. Hingegen sind z. B. im Rhizom und in den Blättern von *Soldanella alpina* die Saponinkörper anscheinend gleich.

Typische Saponinfamilien sind im allgemeinen arm an anderen chemisch oder pharmakodynamisch hervortretenden Inhaltsstoffen. Ein relativ häufiger Begleiter, wenngleich in manchen Familien fehlend, ist Gerbstoff. Besonders bei den Primulaceen, die neuerdings mit den Caryophyllaceen in stammesgeschichtliche Beziehungen gebracht werden, ist das Vorkommen von Gerbstoff-Phloroglukotannoiden — in Idioblasten sehr verbreitet. Bei Caryophyllaceen sind die Gerbstoffvorkommen selten, speziell Phlorogluzingerbstoffe wurden meines Wissens dort nicht gefunden. Gerbstoffarm unter den Primulaceen ist Cyclamen. Bei *C. europaeum* Gerbstoffzellen nur im Rhizom; ferner Anthozyan in der unteren Blattepidermis sowie im Stengel. Bei *Soldanella alpina* findet sich bloß etwas eisengrünender Gerbstoff; durch Vanillin-HCl darstellbare Idioblasten sind nicht vorhanden.

Merkwürdigerweise wurden gerade unter den typischen Gerbstoffamilien wie Rosaceen, Rubiaceen, Leguminosen bisher nur wenige Arten als saponinführend bekannt. Es ist aber nicht unmöglich, daß infolge der erörterten Schwierigkeiten des direkten Nachweises, zum Teil auch der Isolierung, Saponinvorkommen übersehen wurden.

Ebenso wie die Saponine sitzen auch die Gerbstoffe vornehmlich im Grundgewebe, außerdem aber noch besonders im Hautgewebe. Ist der Gerbstoff idioblastisch lokalisiert — *Primulaceae* — so ist wohl eine räumliche, d. i. zelluläre Trennung von Saponin und Gerbstoff anzunehmen. Eine Stütze findet diese Anschauung in dem Verhalten von *Lysimachia nummularia*: Stengel und Wurzel, die neben zahlreichen Gerbstoffidioblasten auch gerbstoffreie Zellen besitzen, geben nebst Agglutination auch deutlich Hämolyse, während das Blatt, das, wie die Vanillin-HCl-Reaktion zeigt, in jeder Zelle reichlich Gerbstoff enthält, keine Hämolyse erkennen läßt, auch bei Anwendung von Coffeinblut. Sonst aber kommt Gerbstoff und Saponin meist in den gleichen Zellen vor (*Succisa* Wurzel, *Aesculus* Fruchtschale und Samenkern, *Anemone pulsatilla* und *hepatica* Rhizom, *Digitalis lanata* Wurzelrinde, *Hedera helix* Rhizom und Blatt), wobei man häufig die Beobachtung machen kann, daß die gegen das Zentrum gelegenen Teile reicher an Saponin, die peripheren Teile reicher an Gerbstoff sind *Aesculus* Fruchtschale, *Hedera helix* Astrinde). Bisweilen ist damit auch eine ± vollständige räumliche Trennung verbunden; so ist bei *Sanicula europaea* der innerste, ebenfalls Saponin führende Rindenteil gerbstoffrei; bei der Astrinde von *Aesculus* führt nur der Bast Saponin, die im Bast verlaufenden Markstrahlen und die primäre Rinde bloß Gerbstoff. Das Mark verhält sich verschieden: Bei *Aesculus* weder Gerbstoff noch Saponin, bei *Hedera* beide.

Das Vorkommen von Gerbstoff im Holz ist nicht allzuselten, wird ja z. B. das Stammholz von *Castanea* technisch als Gerbematerial verwendet. Hingegen ist Saponin im Holz nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden. Meist wird durch das Kambium eine haarscharfe Grenze des Saponinvorkommens gezogen. Das Stammholz von *Aesculus*, das Wurzelholz von *Anagallis, Digitalis lanata, Polygala vulgaris,* isl völlig saponinfrei.

Literatur:

1. Zusammenstellung der wichtigeren Vorkommnisse bei Czapek, Biochemie der Pflanzen 1920, III. Bd.

2. Waage, Über das Vorkommen saponinartiger Stoffe im Pflanzenreich (Pharm. Zentralhalle 1892, p. 657, 671, 685, 695, 712) gibt bereits über 200 Arten an. Ebenda p. 742/743 Kritik der Arbeit Waages von Greshoff. Nach Trier, Chemie der Pflanzenstoffe 1924, p. 398, sind bisher über 300 Arten als saponinhaltig beschrieben worden. Besonders wurde die Saponinforschung durch Kobert und dessen Schüler gefördert. Eine gute Übersicht über die bekannt gewordenen Saponinpflanzen findet sich in der Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie 1908, sowie in dem hiezu gehörigen Ergänzungsband 1914; ferner in Czapek, Biochemie der Pflanzen 1920, Bd. III. Eine neuere, wirklich vollständige Zusammenstellung fehlt.

3. Rosenthaler, Saponine und Blausäure, Pharmaz. Zeitg. 1921, p. 904.

4. Molisch, Mikrochemie der Pflanze 1921, 2. Aufl., p. 196; in der ersten Auflage (1913) ist der hierauf bezugnehmende Absatz noch nicht enthalten.

5. Wasicky, Anleitung für die pharmakognostischen Übungen 1919, p. 44.

6. Joachimowitz, Ein neues Reagens auf Phloroglucin, Catechin und ihre Derivate, sowie über die Verbreitung derselben im Pflanzenreiche. Biochem. Zeitschr. *82*, 1917, p. 324.

7. Wisselingh überprüfte 60 Reagenzien auf Gerbstoffe: W., Über den Nachweis des Gerbstoffes in der Pflanze und seine physiologische Bedeutung. (Beih. z. bot. Zentralbl. 32, Bd. I, Abt. 1915, p. 155.)

8. Sagel, Verschärfter Saponinnachweis, Pharm. Zentralhalle 1914, p. 268. Wurde mikrochemisch schon früher von Sieburg angewendet (vgl. nächste Anmerkung).

9. Sieburg, Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1913, p. 288. Betr. gleichen reaktionellen Verhaltens von »Genin« und Sterin, vgl. auch K. Dieterich, Pharm. Zentralhalle 50, 435, 1909.

10. Kobert, Über einheimische Saponinpflanzen (Heil- und Gewürzpflanzen, I. Jahrg., 1917/18, p. 166).

11. Klinische Wochenschrift (Berlin) 1924, p. 477/478.

12. Handbuch der biol. Arbeitsmethoden XIII, II, Heft 1, p. 221 Messerschmidt, Die Agglutination (Druckfehler »Extrakte« statt »Exkrete«).

13. Assmann, Beiträge zur Kenntnis pflanzlicher Agglutinine (Bot. Zentralbl. 1912, I., p. 285).

14. Kobert, Über den biologischen Nachweis und die Bedeutung von Gerbstoffen (Referat in Pharm. Zentralhalle 1915, p. 526).

15. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie II., *2*, p. 972: »Das (Kalmus-) Rhizom gibt nur schwache Gerbstoffreaktionen« — »fast gerbstoffrei (Wigand).«

16. Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden: Führer, Über den Nachweis und die Bestimmung der Gifte auf pharmakologischem Wege, p. 459.

17. K. Überhuber, Beiträge zur Kenntnis des Bingelkrautes in R. Kobert, Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen II., Stuttgart 1917).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Sonstige benutzte Literatur, soweit dieselbe nicht besonders angeführt wurde:

Abderhalden's Biochem. Handlexikon, Bd. VII (Nierenstein, Gerbstoffe; Kobert, Saponine).

Authenrieth, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf chemischem Wege (Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Lieferung 32).

Dekker, Die Gerbstoffe, Berlin 1913.

Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, 1920.

— Nachweis, Isolierung, Abbau- und Aufbaustudien auf dem Gebiete der Gerbstoffe. (Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Lieferung 42.)

Grafe, Chemie der Pflanzenzelle, Berlin 1922.

Hanausek, Saponinsubstanzen im Pflanzenkörper (Chemikerzeitung 1892, Nr. 71, 72).

Kobert, Arbeiten des pharmakologischen Institutes zu Dorpat. XIV., 1896.

— Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen 1904.

— Neue Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen 1917.

Meyer-Gottieb, Experimentelle Pharmakologie 1921.

Möller, Lehrbuch der Pharmakognosie, Wien 1906.

van Rijn, Die Glykoside.

Rosenthaler, Das Verhalten von Neßler's Reagens gegen einige Glukoside (spez. Saponine) und Kohlehydrate (Pharm. Zentralhalle 1916, p. 581).

— Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. Berlin 1923.

Schär, Über die Verbreitung des HCN und der Saponine in der Pflanzenwelt. (Schweiz, Wochenschr. f. Chemie und Pharm. 1910, p. 645/647.)

Schmidt, Pharmazeutische Chemie 1922.

Schneider, Über Saponine (Zeitschr. d. österr. Apothekervereines 1905, p. 893 bis 898; 917 bis 921).

Sieburg, Isolierung, Nachweis und Abbaustudien auf dem Gebiete der Saponi (Handb. d. biol. Arbeitsmeth., Lieferung 42).

Trier, Chemie der Pflanzenstoffe, Berlin 1924.

Tunmann, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913.

Zopf, Die Flechtenstoffe, Berlin 1913.